

## 科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成 25 年 5 月 31 日現在

機関番号：14301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2012

課題番号：24656410

研究課題名（和文）イオン液体-有機単分子膜複合メモリの開発

研究課題名（英文）Memory devices composed of electrochemically-active molecules and ionic-liquid thin films

研究代表者

杉村 博之 (SUGIMURA HIROYUKI)

京都大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：10293656

研究成果の概要（和文）：イオン液体と有機自己集積化単分子膜（SAM）とを複合化し、単一分子レベルの記録サイズを有するメモリデバイスの実現を目的とし、SAM/イオン液体界面について綿密に調査を行った。原子間力顕微鏡により界面構造を直接分析した結果、SAM構成分子の配列と溶媒和層におけるイオン配列とが一致しないことを見出した。また、フェロセニルチオールSAMについて、電気化学水晶振動子マイクロバランス法により、フェロセンチオールの酸化に対し、イオン液体含有アニオンが電荷補償のためとして吸着していることを直接確認した。

研究成果の概要（英文）： Alkanethiol molecules with a ferrocenyl group, which are called to be ferrocenylthiols, are formed into self-assembled monolayers (SAMs) on gold surfaces. Because of their electrochemical activity, the SAMs are expected to be as a component of single-molecular memory device. Their stability would be improved by covering the SAMs using ionic liquid films. In this study, we studied SAM/ionic-liquid interfaces for this purpose by using atomic force microscopy and electrochemical quartz crystal microbalance.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,100,000	930,000	4,030,000

研究分野：材料プロセス工学

科研費の分科・細目：材料工学 材料加工・処理

キーワード：イオン液体、有機単分子膜

## 1. 研究開始当初の背景

加工線幅が 10 nm を切るシングルナノメートル世代の半導体集積回路では、材料工学的微細化の限界が強く懸念されている。例えば、キャパシタに電荷を蓄積し情報ビットを記録するメモリデバイスにおいては、キャパシタの微細化がこれ以上進むと、必要な電荷量を必要な時間保持できないため、新しい情報記録原理に基づいた材料・デバイスの開発が求められている。

一方、電気化学的に活性な金属錯体分子は、分子を基板上に固定化することにより、酸化状態と還元状態を 0 と 1 に対応させた不揮

発性メモリへの応用が期待されている。分子の大きさは 1 nm 程度であり、1分子に1ビットを対応させることで、大幅な記録密度の向上が期待できる。申請者は、金属錯体分子の一種であり、電気化学活性なフェロセニルチオール (Fc, 図1(a)) に着目し、その自己集積化単分子膜 (Self-assembled monolayer; SAM) について、メモリデバイスとしての基礎的動作検証を行ってきた (T. Ichii, H. Sugimura *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **48** (2009) 08JB15). その結果、Fc-SAM は局所領域で可逆的なデータ書き込みが可能であることが明らかとなった (図1(b), (c)). その一方で、デ

ータ書き込みの不安定性・短い保持時間などの問題も確認された。

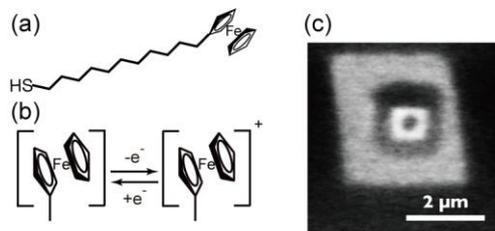


図1. (a) フェロセニルチオール構造, (b) フェロセニル基の酸化還元, (c) Fc-SAMへの大気中での書き込み結果 (表面電位による読み出し)。

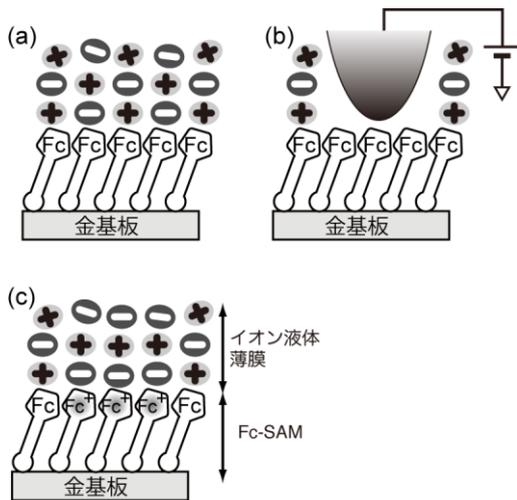


図2. イオン液体薄膜被覆Fc-SAMへのデータ書き込み原理を説明する模式図。(a) 書き込み前, (b) プローブでの局所電圧印加による書き込み, (c) 書き込み後。

## 2. 研究の目的

上記のとおり、Fc-SAMはその酸化状態・還元状態を利用したメモリデバイスへの応用が期待されるが、データ書き込みの不安定性や短い保持時間などの問題があった。フェロセニルチオールは図1(b)に示すとおり、酸化状態で1価の正電荷を有するため、その安定化には電荷補償が必要である。大気中では表面吸着水に含まれるイオンがその役割を担うが、これは周辺環境に大きく依存する。そこで、申請者は、図2に示すように、Fc-SAMをイオン液体薄膜で被覆するという着想に至った。すなわち、イオン液体に含まれるアニオンを用いることで、安定な電荷補償を実現できる。特に、疎水性イオン液体を用いることで、大気中の水分の影響を除去でき、また、イオン液体は難揮発性であるため、素子寿命の問題も解決できる。

このような、イオン液体薄膜/金属錯体分子膜複合メモリの開発が本研究の目的である。その実現には、SAM構成分子とイオンとの

位置関係を明らかにし、真にイオン液体含有アニオンがフェロセニルチオール分子の酸化に対して電荷補償を行うのかを検証する必要がある。そこで本研究では、イオン液体薄膜/金属錯体分子膜複合メモリの基礎的検証として、これに取り組んだ。

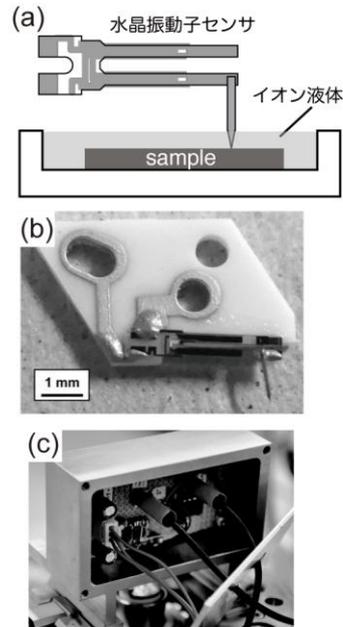


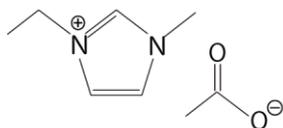
図3. イオン液体/SAM界面高分解能観察のためのFM-AFM。(a) 模式図, (b) 用いた水晶振動子プローブの外観, (c) 自作の高感度変位検出回路。

## 3. 研究の方法

本研究課題では、上記の目的遂行のため、以下の2つの実験に取り組んだ。まず、イオン液体とSAM構成分子の配列の関連性を精密に調査するため、周波数変調原子間力顕微鏡 (Frequency modulation atomic force microscopy; FM-AFM) により、界面構造の解析を行った。イオン液体は典型的に水の100倍程度粘性が高く、市販のAFMでは高分解能観察は期待できない。そこで本研究では、図3に示すような、われわれが独自に開発した、音叉型水晶振動子をフォースセンサとし、高粘度液体中においても原子・分子分解能を有するFM-AFMを用いた。イオン液体には1-ethyl-3-methylimidazolium acetate (EMI-AcO) を、SAM構成分子には、11-Mercapto-1-undecanol (MUO) を用いた。EMI-AcOおよびMUOの構造式を図4に示す。真空蒸着法により、マイカ基板上に金を基板温度450℃で150nm蒸着し、Au(111)面を得た後、これを濃度1 mmol L<sup>-1</sup>のMUO含有エタノール溶液 (温度78℃) に15分間浸漬することで、MUO-SAM被覆Au(111)

基板を作製した。

(a)



(b)

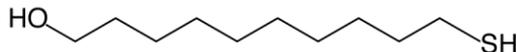


図4. (a)EMI-AcOの構造式, (b) MUOの構造式。

もうひとつは、電気化学水晶振動子マイクロバランス法 (Electrochemical quartz crystal microbalance; EQCM) である。金電極を有する QCM を 11-ferrocenyl-1-undecanethiol (FUT) 含有エタノール溶液 (室温、濃度 1 mmol L<sup>-1</sup>) に 24 時間浸漬することで、金電極を Fc-SAM で被覆した。これをイオン液体 1-ethyl-3-methylimidazolium bis[(trifluoromethyl)sulfonyl]amide (EMI-Tf<sub>2</sub>N) に浸漬し、その電極電位を変化させながら、QCM の共振周波数の変化を分析することで、Fc 基の酸化・還元に対するアニオンの吸脱着を直接確認した。また、対照実験として、電気化学活性でない 1-undecanethiol (UDT) についても SAM を作製し、同様に実験を行った。EQCM の装置模式図を図 5 に示す。参照電極および対極にはいずれも Pt 線を用いた。また、FUT および EMI-Tf<sub>2</sub>N の構造式は図 6 のとおりである。

#### 4. 研究成果

イオン液体 EMI-AcO 中における MUO-SAM の観察結果を図 7(a)~(c)に示す。まず、図 7(a)はマクロスケール (一辺 50 nm) で観察した表面形状像である。SAM に特有のエッチピット (円形のくぼみ) が観察されている。この結果は、SAM がイオン液体中においても (自然浸漬電位において) 安定に存在しているということを示し、基礎的ではあるが、重要な結果である。図 7(b) はより高分解能で観察した結果である。個々の分子が明瞭に可視化され、三回対称構造で配列していることがわかる。この実験結果は FM-AFM を用いることで、各分子にプローブを直接アクセスさせることが可能であることを示しており、FM-AFM を用いた単一分子メモリの読み出し・書き込みへとつながる結果である。また、図 7(c)は同じく高分解

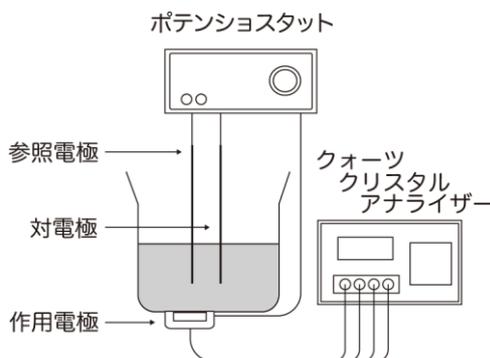
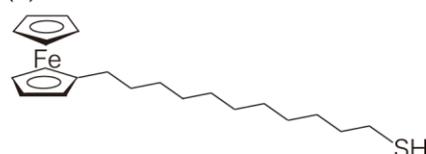


図5. EQCMの装置構成

(a)



(b)

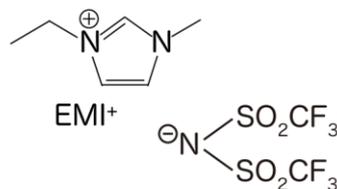


図6. (a) FUTの構造式 (b) EMI-Tf<sub>2</sub>Nの構造式

能での観察結果であり、分子スケールのコントラストが得られているが、一般的に知られる三回対称な SAM の分子配列とは明らかに異なる構造が確認された。これは、SAM 表面ではなく、界面に形成されたイオン液体溶媒和層を観察していると考えられる。すなわち、イオン液体のイオン配列は SAM の分子配列に完全には対応しておらず、イオン液体/SAM 複合分子メモリの開発には、この格子不整合の問題を解決する必要がある。

図 8 は EQCM により FUT-SAM および UDT-SAM について、その共振周波数の電位に対する挙動を測定した結果である。電気化学活性でない UDT-SAM については、その共振周波数は電位変化に対して応答せず、ノイズが含まれるものの、ほぼ一定であると見なせる。一方、電気化学活性な FUT-SAM については、電位変化と共振周波数変化が良い一致を見せている。このことは、FUT-SAM/イオン液体界面において、電位に反応してイオンの吸脱着がおきていることを表している。すなわち、FUT-SAM の酸化・還元に対するイオンの吸脱着が直接確認された。また、電気化学測定を合わせて行った結果、水溶液中に比べて、イオン液体中では、酸化・還元される FUT 分子数が減少しており、FM-AFM 観察結果と整合する結果が得られ

た。

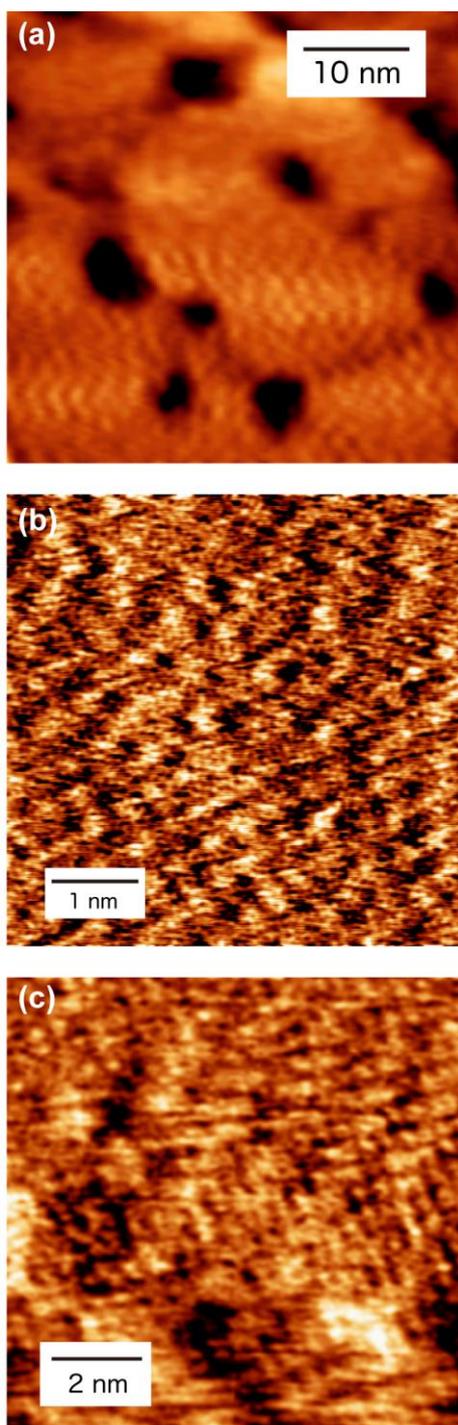


図7. EMI-AcO中で取得したMUO-SAMの表面形状像

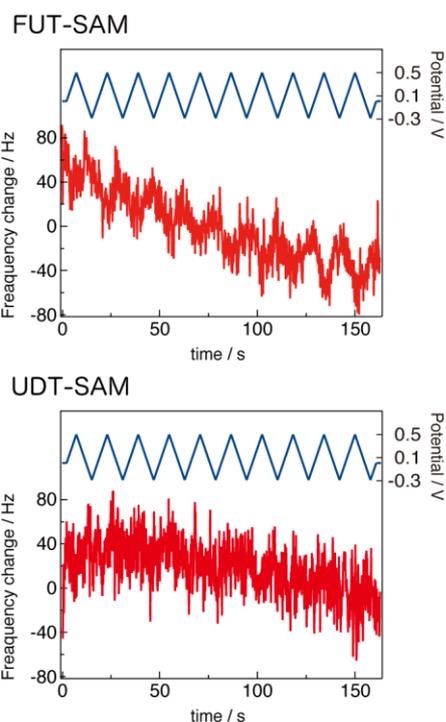


図8. FUT-SAMおよびUDT-SAMについてEMI-Tf<sub>2</sub>N中でのEQCM測定結果

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[学会発表] (計 4 件)

- (1) 浅井 貴宏, 青山 将大, 北田 敦, 一井 崇, 杉村 博之, 邑瀬 邦明, イオン液体中におけるフェロセニルチオール SAM の特異的レドックス, 第3回イオン液体討論会, 2012年12月7日～8日, 沖縄県男女共同参画センター「ているる」
- (2) 一井 崇, 根上 将大, 邑瀬 邦明, 杉村 博之, 電気化学 AFM によるイオン液体-電極界面の in situ 構造分析, 第3回イオン液体討論会, 2012年12月7日～8日, 沖縄県男女共同参画センター「ているる」
- (3) 浅井 貴宏, 青山 将大, 北田 敦, 一井 崇, 杉村 博之, 邑瀬 邦明, イオン液体中におけるフェロセニルチオール SAM の特異的レドックス, 第14回関西表面技術フォーラム, 2012年11月29日～30日, 京都大学 宇治おうばくプラザ
- (4) Takashi Ichii, Masahiro Negami, Kuniaki Murase and Hiroyuki Sugimura, “Ionic-Liquid/Electrode Interfaces Investigated by Electrochemical Atomic Force Microscopy”, KJF International Conference on Organic Materials for

Electronic and Photonics 2012, Aug.29,  
2012-Sep.1, 2012, Tohoku University,  
Sendai, Miyagi, Japan

6. 研究組織

(1) 研究代表者

杉村 博之 (SUGIMURA HIROYUKI)  
京都大学・大学院工学研究科・教授  
研究者番号：10293656

(2) 研究分担者

邑瀬 邦明 (MURASE KUNIAKI)  
京都大学・大学院工学研究科・教授  
研究者番号：30283633

一井 崇 (ICHI TAKASHI)  
京都大学・大学院工学研究科・助教  
研究者番号：30447908

(3) 連携研究者

なし